

(51)

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 o, 19/01

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

# Offenlegungsschrift 1 593 370

Aktenzeichen: P 15 93 370.7 (S 103877)

Anmeldetag: 18. Mai 1966

Offenlegungstag: 30. Juli 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 21. Mai 1965

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 457608

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Styrol oder Divinylbenzol durch katalytische Dehydrierung von Mono- oder Diäthylbenzol

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Shell International Research Maatschappij N. V.,  
Den Haag (Niederlande)

Vertreter: Jung, Dr.-Chem. Dr. phil. E.; Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. V.;  
Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Hills, Gerald Joseph, Creve Coeur, Mo.; Siem, Roy Cornelius,  
Concord, Calif. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 3. 5. 1969

DT 1 593 370

e 7.70 009 831/1807

10/100

BEST AVAILABLE COPY

18. Mai 1966

P 2440 (F1/Vo/kä)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,  
Den Haag / Holland

---

"Verfahren zur Herstellung von Styrol oder Divinylbenzol  
durch katalytische Dehydrierung von Mono- oder Diäthyl-  
benzol"

---

Priorität: 21. 5. 1965, USA

Anmelde-Nr.: 457 608

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Styrol oder Divinylbenzol, durch katalytische Dehydrierung von Mono oder Diäthylbenzol in Gegenwart von Dampf und eines neuen Katalysators.

Wegen der Bedeutung von Styrol für die Herstellung von synthetischem Kautschuk, Kunststoffen und Harzen wurden beträchtliche Anstrengungen zur Auffindung verschiedener Herstellungsverfahren für diese Verbindung und zur Verbesserung der Ausbeute bei bekannten Herstellungsverfahren von Styrol aus Äthylbenzol unter-

009831/1807

BAD ORIGINAL

nommen. Die Polymerisation von Styrol zusammen mit verschiedenen Comonomeren, wie Butadien, zur Herstellung von synthetischem Kautschuk und auch die Polymerisation von Styrol zur Herstellung von Polystyrolharzen ist bekannt.

Das bekannteste und am häufigsten angewandte Dehydrierungsverfahren zur Herstellung von Styrol besteht darin, dass man das alkylaromatische Ausgangsmaterial, das mit 2 bis 30 Mol Dampf/Mol Ausgangskohlenwasserstoff verdünnt ist, bei einer Temperatur von 580 bis 700°C und niedrigem Druck, beispielsweise bei einem Druck von weniger als einer Atmosphäre bis zu 1,7 Atmosphären, über einen Dehydrierungskatalysator leitet. Als in diesem Verfahren wirksamste Katalysatorklasse erwies sich ein alkalisch gestelltes Eisenoxyd, das einen geringen Anteil eines weiteren Schwermetalloxydes enthält, welches schwerer reduzierbar ist als Eisenoxyd. Der Katalysator besteht gewöhnlich aus einem mit Kaliumcarbonat aktivierten Eisenoxyd (berechnet als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), das zur Verbesserung der Stabilität des Eisenoxyds eine geringe Menge Chromoxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) enthält. Katalysatoren, die Eisenoxyd, Chromoxyd und Kaliumcarbonat in verschiedenen Anteilen enthielten, wurden verwendet.

Einer der Hauptvorteile dieser Katalysatoren besteht darin, dass sie sich unter den Reaktionsbedingungen in Anwesenheit von Dampf selbstregenerieren. Dadurch wird vermieden, dass das Verfahren unterbrochen werden muss, um die Katalysatoren zu regenerieren. Eine derartige Regenerierung, die bei anderen Dehydrierungskatalysatoren notwendig ist, besteht im Abbrennen von Kohlenstoff-

009831/1807

BAD ORIGINAL

ablagerungen von der Oberfläche der Katalysatorteilchen. Bei den selbstregenerierenden Katalysatoren tritt jedoch im Laufe grösserer Zeiträume, beispielsweise innerhalb von 250 bis 300 Tagen, immer noch eine merkbare Abnahme der Aktivität des Katalysators auf, die die Anwendung höherer Temperaturen und Drücke erforderlich macht, wenn der Umwandlungsgrad gleich bleiben soll. Diese Aktivitätsabnahme drückt sich in einem Abfall der Selektivität aus (Mole gewünschtes Produkt/Mol umgesetztes Ausgangsmaterial), wenn die Umwandlung (% umgesetztes Ausgangsmaterial) konstant bleibt. Die Selektivität, bezogen auf das gewünschte Produkt, ist bei diesem Verfahren umgekehrt proportional der Umsetzung. Es tritt also ein Punkt auf, bei dem die Summe aus Umsetzung und Selektivität, als USW (Umsetzungs-Selektivitäts-Wert) bezeichnet, ein Maximum erreicht. Jede Verbesserung, durch die die Selektivität erhöht wird, ohne gleichzeitig die Umsetzung zu erniedrigen, bzw. umgekehrt, führt also zu einem verbesserten USW.

Die Eigenschaften des Katalysators werden weitestgehend von dem zu seiner Herstellung verwendeten Eisenoxyd bestimmt. Das zur Katalysatorherstellung verwendete Eisenoxyd ist normalerweise ein synthetisch hergestelltes, pulverförmiges, rotes, braunrotes oder schwarzes Pigment. Die roten oder braunroten Pigmente sind reinstes Ferrioxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Während das schwarze Pigment Magnetit, also Ferro-Ferrioxyd ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ist. In letzterer Form liegt der Katalysator gewöhnlich auch unter Reaktionsbedingungen vor. Diese Eisenoxyde werden nach verschiedenen Verfahren hergestellt, beispielsweise durch Oxydation von Eisenverbindungen, durch Rösten, durch Ausfällen aus einer Lösung, durch Calcinieren usw.. Bei allen diesen Herstellungsverfahren wird das Eisenoxyd schliesslich

009831/1807

BAD ORIGINAL

ernitzt, um dadurch das Wasser ganz oder fast ganz aus dem Oxyd zu entfernen. Man erhält dadurch ein Oxyd mit roter oder braunroter Farbe.

Es ist bekannt, dass Katalysatoren mit einer spezifischen Oberfläche von weniger als  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  und in vielen Fällen mit weniger als  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  die höchste Aktivität und Selektivität aufweisen. Da Eisenoxye grössere spezifische Oberflächen haben, als es diesen Anforderungen entspricht, wurde bislang ihre spezifische Oberfläche mittels verschiedener Verfahren verringert. Eines der üblichsten dieser Verfahren ist die Vorcalcinierung des Eisenoxys bei einer Temperatur oberhalb  $700^\circ\text{C}$  und über eine Zeitdauer im Bereich von 1/2 bis zu mehreren Stunden. Auch andere Methoden werden zur Katalysatorherstellung angewendet. Nach einem dieser Verfahren wird Portlandzement den Katalysatorkomponenten zugesetzt und die Mischung anschliessend bei etwa  $600^\circ\text{C}$  calciniert, wobei die spezifische Oberfläche sowohl durch Calcinieren als auch durch Verstopfen der Katalysatorporen mit Zement verringert wird. Gemäss einem weiteren Verfahren wird die spezifische Oberfläche durch Calcinieren des Katalysators bei  $800$  bis  $950^\circ\text{C}$  herabgesetzt.

Die meisten dieser Verfahren liefern Katalysatoren, die nicht nur die gewünschte spezifische Oberfläche, sondern auch noch eine relativ hohe Dichte aufweisen. Es wurde jedoch gefunden, dass Katalysatoren, die eine hochporöse Struktur und gleichzeitig eine geringe spezifische Oberfläche aufweisen, sehr aktive Dehydrierungskatalysatoren für die Dehydrierung von Alkylaromaten, wie Äthyl-

009831/1807

BAD ORIGINAL

benzol, sind. Zur Herstellung solcher hochporöser Katalysatoren wurden verschiedene Methoden verwendet. Beispielsweise wurden brennbare Stoffe, wie Sägemehl, Kohle usw. den Ausgangsmaterialien bei der Katalysatorherstellung zugeschlagen und nach der Ausformung zu Plätzchen (Pellets) herausgebrannt. Es wurden auch schon Katalysatorplätzchen hergestellt, indem man dem Katalysatormaterialgemisch einen Überschuss an Wasser zusetzte und die Mischung anschliessend zu Plätzchen ausformte und trocknete. Katalysatoren die nach diesen Methoden hergestellt sind, haben häufig die nachteilige Eigenschaft, dass die Bruchfestigkeit der Plätzchen gering ist, oder aber dass die Katalysatoren schrumpfen und dabei die bei der Herstellung evtl. erzielte erhöhte Porosität wiederum vollständig verlieren. Wenn der Katalysatormasse vor dem Extrudieren zuviel Wasser zugesetzt wird, ist die Paste zu wenig viskos, um extrudiert werden zu können.

Es wurde nun gefunden, dass die Herstellung des Katalysators vereinfacht wird, wenn man anstelle des bisher meist benutzten roten oder braunroten Eisenoxys ein gelbes Eisenoxyd als Ausgangsmaterial verwendet. Da dieses Eisenoxyd vor der Herstellung des Katalysators nicht getrocknet oder calciniert werden muss, um praktisch das gesamte Hydratwasser zu entfernen, weist der daraus hergestellte Katalysator verbesserte Eigenschaften, z.B. eine längere Lebensdauer, eine verbesserte Wirksamkeit bei relativ niedrigen Temperaturen und eine erhöhte Porosität, sowie beim Dehydrierungsprozess einen verbesserten Umsatz-Selektivitäts-Wert (USW) auf.

009831/1807

BAD ORIGINAL

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von Styrol oder Divinylbenzol durch Dehydrierung der entsprechenden Äthylbenzole, wobei ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und Dampf im molaren Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 20 bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 700°C in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird, der 80 bis 90 Gew.-% Eisenoxyd, 9 bis 18 Gew.-% Kaliumcarbonat und 1,5 bis 5 Gew.-% Chromoxyd enthält, und der hergestellt wurde, indem man ein Eisenoxyd mit Kaliumcarbonat, Chromoxyd und Wasser zu einer Paste vermischt, welche zu Plättchen ausgeformt wird, die anschliessend getrocknet und calciniert werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Dehydrierung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, zu dessen Herstellung gelbes Eisenoxyd verwendet worden ist.

Bei/erfindungsgemässen Verfahren beträgt das molare Verhältnis von alkyларomatischem Kohlenwasserstoff zu Dampf vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 20 und insbesondere etwa 1 : 12.

Die Katalysatorpaste wird vorzugsweise zur Herstellung von Plättchen extrudiert, worauf die Plättchen getrocknet und bei einer Temperatur von 800 bis 1000°C calciniert werden. Die Calcinierung ist erforderlich, um den Plättchen die nötige Festigkeit zu verleihen. Während der Calcinierung wird das Kaliumcarbonat in Kaliumoxyd umgewandelt. Während des Gebrauchs des Katalysators wird jedoch Kohlendioxyd aus den Reaktionsgasen absorbiert, so dass das Kaliumoxyd wieder in das Carbonat übergeht.

Der Grund der Überlegenheit der unter Verwendung/von gelbem Eisenoxyd hergestellten Katalysatoren gegenüber den bisherigen Kata-

009831/1807

BAD ORIGINAL

lysatoren von gleicher elementarer Zusammensetzung ist zwar nicht genau bekannt, jedoch wird im folgenden einwandfrei gezeigt, dass Katalysatoren, die unter Verwendung gelben Eisenoxys hergestellt sind, bei der Dehydrierung von Äthylbenzol zu Styrol zu besseren Ergebnissen führen.

Gelbes Eisenoxyd kommt in einer Vielzahl von Farbschattierungen vor, die von Hellgelb bis zu Tiefgelb-Orange reichen. Gelbe Eisen<sup>des</sup>oxyde sind Hydrate/<sup>und</sup>Eisen(III)-oxyds / zwar in der Hauptsache Monohydrate. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Verwendung von gelben Eisenoxysen mit einem Gehalt von etwa 13 % Hydratwasser erzielt. Derartige Oxyde können mittels eines Verfahrens zur kontrollierten Oxydation von Eisen in Eisen(II)sulfatlösungen, wie es in der USA Patentschrift 2 111 726 beschrieben ist, hergestellt werden.

Es wird angenommen, dass das Hydratwasser von wesentlichem Einfluss auf die Überlegenheit der unter Verwendung von gelbem Eisenoxyd hergestellten Katalysatoren gegenüber den bisherigen Katalysatoren ist. Dabei wird angenommen, dass beim Trocknen des Katalysators nach dem Extrudieren das beim Mischen der Katalysatorkomponenten zugesetzte Wasser sehr viel leichter austritt, als das Hydratwasser des Eisenoxys. Beim weiteren Erhitzen oder Calcinieren wird das Hydratwasser ausgetrieben, wodurch ein Katalysator mit erhöhter Porosität entsteht, der eine bessere Diffusion der gasförmigen Reaktionsteilnehmer durch die Katalysatorteilchen gestattet.

009831/1807

BAD ORIGINAL



Die Art und Weise, wie die Katalysatoren hergestellt werden ist nicht besonders kritisch und hängt weitestgehend von der Zusammensetzung des jeweils hergestellten Katalysators ab. Zur Herstellung von Katalysatoren mit einem relativ kleinen Kaliumcarbonatgehalt, beispielsweise 13,5 Gew. %, wird das Kaliumcarbonat zweckmässigerweise in einer geringen Menge Wasser gelöst und diese Lösung dann sorgfältig mit pulverisierten gelben Eisenoxyd und Chromoxyd zu einer Paste vermengt. Die Paste wird extrudiert und zu Plätzchen geformt. Es empfiehlt sich, die Plätzchen etwa 1 Stunde lang bei 175 bis 235°C in einer Pfanne zu trocknen und anschliessend etwa 1/2 bis 2 Stunden lang bei 800 bis 1000°C zu calcinieren. Aufgrund des Hydratwassergehaltes ist die beim Anreiben zur Paste zugesetzte Wassermenge bei der Verwendung von gelbem Eisenoxyd sehr viel kritischer, als bei der Verwendung von roten Eisenoxyden. Wird zuviel Wasser zugesetzt, so wird die Paste zu dünn und das Extrudieren zu Plätzchen oder die Herstellung von Tabletten bereitet Schwierigkeiten. Das Calcinieren des Katalysators ist erforderlich, um ihm eine höhere Festigkeit zu verleihen und die spezifische Oberfläche auf das gewünschte Mass, das für die erfindungsgemässen Katalysatoren gewöhnlich unter 5 m<sup>2</sup>/g und vorzugsweise unter 3 m<sup>2</sup>/g liegt, herabzusetzen.

Die Anteile der einzelnen Katalysatorkomponenten können bei den erfindungsgemässen Katalysatoren innerhalb gewisser Grenzen variieren. Katalysatoren, die aus 84 Gew.-% Eisenoxyd, 13,5 Gew.-% Kaliumcarbonat und 2,5 Gew.-% Chromoxyd hergestellt sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

009831/1807

BAD ORIGINAL

Das Verhältnis der Gewichtsteile an gelbem Eisenoxyd und Kaliumcarbonat ist von besonders bedeutungsvollem Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des daraus hergestellten Katalysators. Wenn der Kaliumgehalt wesentlich über die bevorzugte Menge ansteigt und sich der Anteil an Eisenoxyd dementsprechend verringert, so hat der so hergestellte Katalysator eine wesentlich höhere Dichte, grössere spezifische Oberfläche und ein geringes Porenvolumen.

Die Grösse der hergestellten Plätzchen kann unterschiedlich sein. Am häufigsten sind Katalysatorplätzchen mit einem Durchmesser von 0,318 bis 0,636 cm und einer Länge von 0,318 bis 1,58 cm. Katalysatoren mit kleinerem Plätzchendurchmesser sind aktiver aber nicht so fest. Im allgemeinen sind Katalysatoren mit einem Durchmesser von 0,475 cm die gebräuchlichsten.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Katalysatoren nur Eisenoxyd, Kaliumcarbonat und Chromoxyd, jedoch können sie auch noch andere Zusätze, wie Phosphate, Siliciumdioxid, Zement usw. enthalten.

Die Dehydrierung wird normalerweise bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 500 bis 700°C, vorzugsweise von 550 bis 650°C ausgeführt. Einer der Vorteile der erfindungsgemässen Katalysatoren ist, dass mit Rücksicht auf die Alterung des Katalysators im Gegensatz zu den bisher verwendeten Katalysatoren die Reaktionstemperatur der Dehydrierungsreaktion über lange Betriebszeiten hinweg nicht so stark erhöht werden muss.

009831/1807

BAD ORIGINAL

Die Anwendung atmosphärischen, unteratmosphärischen oder erhöhten Druckes ist unter Verwendung der erfindungsgemässen Katalysatoren möglich. Es wird jedoch vorzugsweise bei möglichst niedrigem Druck und im wesentlichen bei Atmosphärendruck gearbeitet. Nach längerer Betriebsdauer steigt der Druckabfall über das Katalysatorbett an, wodurch die Anwendung höherer Drücke am Einlass notwendig wird, um die gasförmigen Reaktionsteilnehmer durch das Katalysatorbett zu pressen. Obwohl die Zunahme des Drucks nicht sehr gross ist und nur einige Zehntel Atmosphären betragen kann, reicht sie aus, die Aktivität des Katalysators zu verändern und die Selektivität in Bezug auf das gewünschte Produkt herabzusetzen. Es ist daher ein besonderer Vorteil der erfindungsgemässen Katalysatoren, dass der nach längerer Betriebsdauer auftretende Druckabfall über das Katalysatorbett kleiner ist als die Druckabfälle, die bei herkömmlichen Katalysatoren zu beobachten sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, wobei der kontinuierliche Betrieb bevorzugt ist. Der Katalysator kann als Festbett oder als Fliessbett oder in suspendierter Form angewendet werden. Vorzugsweise wird ein Festbett verwendet. Die Reaktion kann in einstufigen Reaktoren oder in zweistufig in Serie geschalteten Reaktoren ausgeführt werden. Die Konstruktion der Reaktoren kann verschieden sein. So können beispielsweise Achsialstromreaktoren oder Radialstromreaktoren verwendet werden.

Die Kontaktzeit der gasförmigen Reaktionsteilnehmer mit dem Katalysator wird normalerweise als Raumgeschwindigkeit (Volumeneinheiten Kohlenwasserstoffreaktionsteilnehmer / Volumeneinheit des

009831/1807

BAD ORIGINAL

Katalysator/Stunde, abgek. SRG) angegeben. Die SRG kann beim erfindungsgemässen Verfahren im Bereich von 100 bis 3000 liegen und wird vorzugsweise innerhalb dieses Bereiches so eingestellt, dass der gewünschte Umsatz der jeweiligen Beschickung erreicht wird.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Wenn auch die daraus ersichtlichen Unterschiede auf den ersten Blick gering erscheinen, so ist zu bedenken, dass ein Anstieg des USW in einem Verfahren, das in grosstechnischen Herstellungsanlagen, die vielfach auf eine Leistung von mehreren 1000 tato Styrol ausgelegt sind, von grosser Bedeutung ist. Einer der bedeutensten Vorteile der erfindungsgemässen Katalysatoren ist die Zunahme der Katalysatorlebensdauer, wodurch höhere Ausbeuten und Styrolselektivitäten noch nach monatelanger Betriebsdauer des Katalysators erzielt werden.

#### Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt ein typisches Herstellungsverfahren für einen erfindungsgemässen Katalysator. Eine Mischung aus 226,8 kg gelbem Eisenoxyd (87 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 13 % Wasser) und 5,6 kg Chromoxyd wurde mit einer wässrigen Lösung von 32,9 kg Kaliumcarbonat vermischt. Diesem Gemisch wurde soviel Wasser zugesetzt dass eine Masse von geeigneter Konsistenz entstand. Diese Paste wurde durch Düsen mit 0,475 cm Querschnitt extrudiert und in Plätzchen mit einer Länge von 0,318 bis 1,58 cm zerschnitten. Die Plätzchen wurden in einer Trockenpfanne bei einer Temperatur von 175 bis 230°C etwa 1 Stunde lang getrocknet und dann in einen Ofen eingebracht, wo sie etwa 1/2 bis 2 Stunden bei einer Tempe-

009831/1807

BAD ORIGINAL

ratur von  $925^{\circ}\text{C}$  calciniert wurden. Der dabei entstandene Katalysator bestand aus 88 Gew.-% Eisenoxyd, 9,5 Gew.-% Kaliumoxyd und 2,5 Gew.-% Chromoxyd. Beim Benutzen des Katalysators wurde das Kaliumoxyd wieder zu Kaliumcarbonat umgesetzt, wodurch sich folgende Gewichts zusammensetzung ergab:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 84 Gew.-%,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  13,5 Gew.-% und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2,5 Gew.-%.

### Beispiel 2

Der gemäss Beispiel 1 hergestellte Katalysator wurde mit Katalysatoren gleicher Zusammensetzung, die nach dem gleichen Verfahren unter der Verwendung von rotem Eisenoxyd anstelle von gelbem Eisenoxyd hergestellt worden waren, verglichen. Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieses Vergleichs.

Tabelle I

	<u>gelbes Oxyd</u> (erfindungs- gemäss)	<u>rotes Oxyd</u> (nicht erfindungs- gemäss)
Spezifische Oberfläche, $\text{m}^2/\text{g}$	1,5	2,2
Dichte der Teilchen, $\text{g}/\text{cm}^3$	2,256	2,470
Poren Volumen, $\text{cm}^3/\text{g}$	0,198	0,168
Bruchfestigkeit, kg	23	31

Bemerkenswert ist, dass bei den Katalysatoren, die unter Verwendung von gelbem Eisenoxyd hergestellt wurden, das Porenvolumen sich umgekehrt proportional zur spezifischen Oberfläche ändert. In Anbetracht dessen ist es überraschend, dass eine Zunahme des Porenvolumens des aus gelbem Eisenoxyd hergestellten Katalysators gegenüber dem aus rotem Eisenoxyd hergestellten Katalysator haupt-

009831/1807

BAD ORIGINAL

sächlich im Bereich von 1000 bis 3000 Å auftritt.

### Beispiel 3

In Figur 1 ist der Umsatz in Gew.-% (auf der Abszisse) gegen die Selektivität in Gew.-% (auf der Ordinate) aufgetragen. Die Ergebnisse von drei verschiedenen Katalysatoren werden verglichen, die alle 84 Gew.-% Eisenoxyd, 13,5 Gew.-% Kaliumcarbonat und 2,5 Gew.-% Chromoxyd enthielten. Der Katalysator A wurde unter Verwendung von gelbem Eisenoxyd hergestellt und hatte einen Durchmesser von 0,475 cm. Die Katalysatoren B und C waren unter Verwendung von rotem Eisenoxyd hergestellt worden und hatten Durchmesser von 0,318 bzw. 0,636 cm. Die Ergebnisse wurden in Reaktoren von grosstechnischem Maßstab erhalten, die mit Äthylbenzol in einer Raumgeschwindigkeit von 120 SRG beschickt wurden. Das molare Verhältnis von Dampf zu Äthylbenzol in der Beschickung betrug etwa 12 : 1. Die verwendeten Temperaturen variierten in einem Bereich, der erforderlich war, um die in Figur 1 angegebenen Umsätze zu halten.

Bei geringem Umsatz zeigt sich ein nur sehr geringfügiger Unterschied zwischen den drei Katalysatoren. Wenn der Umsatz steigt, fällt die Selektivität erwartungsgemäss ab. Dieser Abfall der Selektivität ist jedoch bei den unter Verwendung von rotem Eisenoxyd hergestellten Katalysatoren B und C wesentlich stärker ausgeprägt als bei dem unter Verwendung gelben Eisenoxyds hergestellten, erfindungsgemässen Katalysator A. Es ist bekannt, dass die Aktivität derartiger Katalysatoren mit abnehmendem Durchmesser der Katalysatorplätzchen zunimmt, deshalb wäre zu erwarten, dass die Kurve für den Katalysator A zwischen den Kurven von Kataly-

009831/1807

BAD ORIGINAL

sator B und Katalysator C liegt                      Überraschenderweise ist die Aktivität des unter Verwendung gelben Eisenoxys hergestellten Katalysators mit 0,475 cm Ø sogar besser als diejenige des Katalysators B mit 0,318 cm Ø, der unter Verwendung von rotem Eisenoxyd hergestellt wurde.

#### Beispiel 4

Um die Überlegenheit der Katalysatoren, die unter Verwendung von gelbem Eisenoxyd hergestellt sind, gegenüber den bisher in der Regel benutzten Katalysatoren zu zeigen, wurden grosstechnische Läufe gefahren. Dabei wurden <sup>zwei</sup> gleiche Reaktoren mit Katalysatoren gleicher elementarer Zusammensetzung und gleichen Durchmessers gefüllt. Katalysator A, mit dem der eine Reaktor gefüllt wurde war unter Verwendung gelben Eisenoxys hergestellt worden, Katalysator B, mit dem der andere Reaktor gefüllt wurde, war unter Verwendung roten Eisenoxys hergestellt worden. Beide Katalysatoren hatten 0,475 cm Ø und dieselbe gewichtsmässige Zusammensetzung, die in Beispiel 3 angegeben ist. In beide Reaktoren wurde Äthylbenzol mit einer stündlichen Raumgeschwindigkeit von 120 eingespeist, wobei das molare Verhältnis von Dampf zu Äthylbenzol etwa 12 : 1 betrug.

Beide Reaktoren wurden so gefahren, dass der Umsatz von Äthylbenzol konstant bei etwa 50 % gehalten wurde. Der Druck am Einlass lag am Anfang des <sup>Versuchs</sup> bei dem Reaktor, der mit Katalysator A gefüllt war bei 0,97 Atmosphären und bei dem Reaktor, der mit Katalysator B gefüllt war, bei 0,99 Atmosphären. Die Reaktions-<sup>Versuchs</sup>temperatur am Beginn des lag beim Reaktor, der mit Kata-

009831/1807

BAD ORIGINAL

lysator A gefüllt war, bei  $551^{\circ}\text{C}$  und beim Reaktor, der mit Katalysator B gefüllt war, bei  $560^{\circ}\text{C}$ .

Der USW war für beide Reaktoren während der ersten 200 Tage gleich, wie aus Figur 2 hervorgeht. In der auf der Abszisse das Katalysatoralter in Tagen und auf der Ordinate die Selektivität in Gew.-% aufgetragen ist. Die Temperatur und der Druck jedoch, die erforderlich waren um einen Umsatz von 50 % aufrecht zu erhalten, stieg im Falle des mit Katalysator B gefüllten Reaktors während dieser Zeit an. Nach einer 250 tägigen Betriebsdauer zeigte sich eine merkliche Abnahme der Selektivität des Katalysators B und die Reaktionstemperatur und der Druck am Einlass waren bei dem mit diesem Katalysator gefüllten Reaktor auf  $580^{\circ}\text{C}$  bzw. 1,4 Atmosphären angestiegen. Zur gleichen Zeit war der benötigte Druck am Einlass, bei dem mit Katalysator A gefüllten Reaktor auf nur 1,2 Atmosphären angestiegen, wobei die Reaktionstemperatur konstant bei  $551^{\circ}\text{C}$  geblieben war. Die Styrolselektivität nahm beim Katalysator B, wie in Figur 2 gezeigt, schneller ab, als diejenige des Katalysators A, woraus hervorgeht, dass der Katalysator A eine grössere Lebensdauer hat.

Dieses Beispiel zeigt also viele Vorteile des erfindungsgemässen, aus gelbem Eisenoxyd hergestellten Katalysators, gegenüber dem aus von roten Eisenoxyd hergestellten Katalysator auf. Einige der vorstehend gezeigten Vorteile sind eine höhere Selektivität über einen längeren Zeitraum hinweg, eine grössere Katalysatorlebensdauer, tiefere Arbeitstemperaturen und ein kleinerer Druckabfall über das Katalysatorbett.

009831/1807

BAD ORIGINAL



### Beispiel 5

Um die wirtschaftliche Bedeutung auch geringer Unterschiede der katalytischen Aktivität verschiedener Katalysatoren bei gross-technischen Verfahren zu zeigen, wurde eine Zusammenstellung gemacht, die im folgenden als Tabelle II aufgeführt wird. Die Umsatz-Selektivität-Werte sind nicht/die <sup>notwendigerweise</sup> besten, die mit dem jeweiligen Katalysator erzielt werden können, sondern diejenigen, die den Katalysatoren eigen sind, wenn das Verfahren unter den wirtschaftlich günstigsten Bedingungen durchgeführt wird. Die verwendeten Katalysatoren enthielten 84 Gew.-% Eisenoxyd, 13,5 Gew.-% Kaliumcarbonat und 2,5 Gew.-% Chromoxyd. Die Bezeichnungen "rot" und "gelb" beziehen sich auf das zur Katalysatorherstellung verwendete Eisenoxyd.

Tabelle II

<u>Durchmesser und Typ des Katalysators</u>	<u>U.S.W. (bei kleinsten spezifischen Kosten)</u>
0,318 cm rot	132
0,475 cm rot	134
0,475 cm gelb	145

Aus der vorstehenden Tabelle ist zu entnehmen, dass der Katalysator, der unter Verwendung von gelbem Eisenoxyd hergestellt wurde, mit wesentlich höherer Wirksamkeit (USW) arbeitet, als der Katalysator, der unter Verwendung von rotem Eisenoxyd hergestellt wurde, wenn bei Bedingungen gefahren wird, bei denen die geringsten spezifischen Kosten auftreten.

Patentansprüche

009831/1807

BAD ORIGINAL

1593370

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Styrol oder Divinylbenzol durch Dehydrierung der entsprechenden Äthylbenzole, wobei ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und Dampf im molaren Verhältnis von 1 : 2 bis 1 : 20 bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 700°C in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird, der 80 bis 90 Gew.-% Eisenoxyd, 9 bis 18 Gew.-% Kaliumcarbonat und 1,5 bis 5 Gew.-% Chromoxyd enthält, und der hergestellt wurde, indem man ein Eisenoxyd mit Kaliumcarbonat, Chromoxyd und Wasser zu einer Paste vermischt, welche zu Plättchen ausgeformt wird, die anschliessend getrocknet und calciniert werden, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Dehydrierung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, zu dessen Herstellung gelbes Eisenoxyd verwendet worden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass der Katalysator unter Verwendung eines gelben Eisenoxyds, das etwa 13 Gew.-% Hydratwasser enthält, hergestellt worden ist.

BAD ORIGINAL

009831/1807

18  
Leerseite

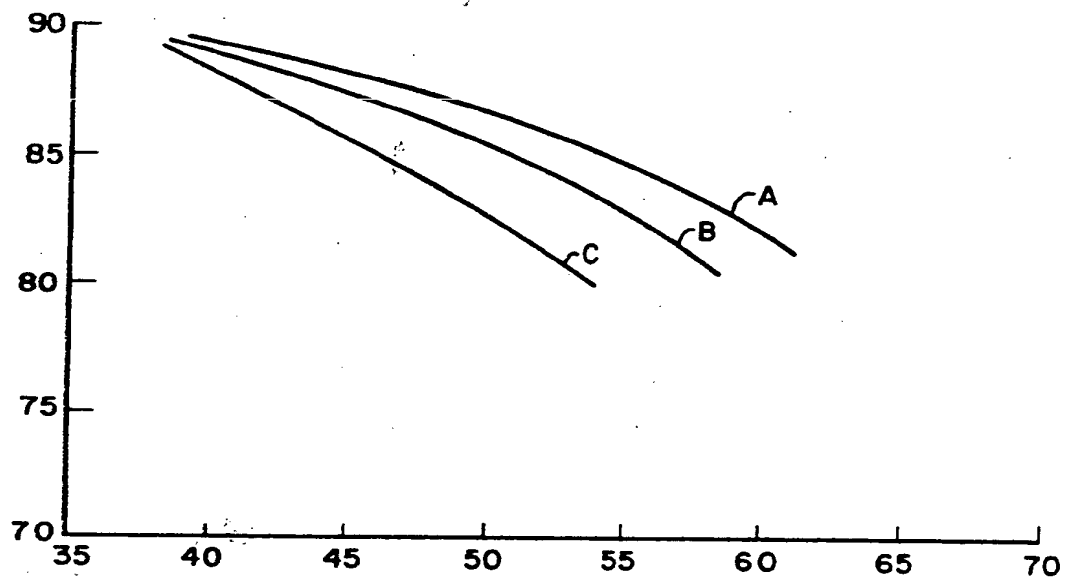


FIG. I

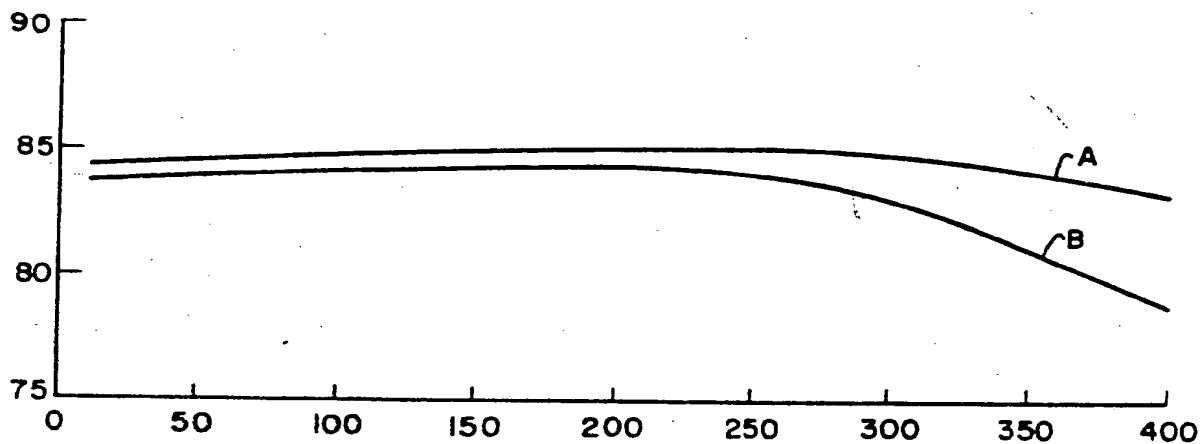


FIG. II

009831/1807

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**